

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 1 9 日

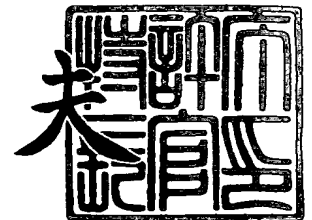
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 7 5 6 2 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 5 6 2 7]

出 願 人
Applicant(s): N E C エレクトロニクス株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 74120100

【提出日】 平成15年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/66

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内

 【氏名】 宇佐美 達矢

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内

 【氏名】 森田 昇

【特許出願人】

 【識別番号】 302062931

 【氏名又は名称】 NECエレクトロニクス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100110928

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 速水 進治

 【電話番号】 03-5784-4637

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2003- 24350

 【出願日】 平成15年 1月31日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 138392

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216935

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板と、該半導体基板の上部に形成された金属膜と、
該金属膜の上面を覆う拡散防止膜とを備え、

前記拡散防止膜は、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含む絶縁材料からなり、前記絶縁材料が、 Si-H 結合、 Si-C 結合およびメチレン結合 ($-\text{CH}_2-$) を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 前記絶縁材料の赤外吸収スペクトルにおいて、
 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_1 、
 2120 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_2 としたとき
に、
 I_2/I_1 の値が 0.067 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 3】 前記絶縁材料の赤外吸収スペクトルにおいて、
 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_1 、
 1250 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_3 、としたとき
に、
 I_3/I_1 の値が 0.0067 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に
記載の半導体装置。

【請求項 4】 前記金属膜が銅を主成分として含むことを特徴とする請求項
1 乃至 3 いずれかに記載の半導体装置。

【請求項 5】 半導体基板上に第一の絶縁膜を形成する工程と、
前記第一の絶縁膜を選択的に除去し、配線溝を形成する工程と、
前記配線溝に金属を埋め込み、金属膜を形成する工程と、
前記金属膜の上面を覆うように、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素
として含む絶縁材料からなる拡散防止膜を成膜する工程と、
を含み、
前記拡散防止膜を成膜する工程は、

(a) トリメチルシランまたはテトラメチルシラン、および

(b) 窒素含有化合物

を原料ガスとして含むプラズマCVD法により行い、成膜時の圧力を4 Torr以下とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】 半導体基板上に第一の絶縁膜を形成する工程と、
前記第一の絶縁膜を選択的に除去し、配線溝を形成する工程と、
前記配線溝に金属を埋め込み、金属膜を形成する工程と、
前記金属膜の上面を覆うように、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含む絶縁材料からなる拡散防止膜を成膜する工程と、
を含み、

前記拡散防止膜を成膜する工程は、

(a) ビニル基含有シラン、および

(b) 窒化含有化合物

を原料ガスとして含むプラズマCVD法により行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記ビニル基含有シランは、トリメチルビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、モノメチルトリビニルシランまたはテトラビニルシランのいずれかを含むことを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0002】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低誘電率絶縁材料を用いた層間絶縁膜の密着性を改善する技術に関する。

【0003】

近年における半導体装置の高集積化への要請から、配線やプラグの材料として銅が広く用いられるようになってきた。銅は、従来用いられていたアルミニウムに比べ、抵抗が低く、エレクトロマイグレーション耐性にも優れるという特徴を有している。

【0004】

一方、銅はSi化合物等からなる絶縁膜中を高速で拡散することが知られている。このため、配線材料として銅を用いる場合、層間絶縁膜中へ銅が拡散することを防止するため、銅配線の側面および下面をバリアメタルで覆うとともに上面を拡散防止膜で覆うことが、通常、行われる。従来、拡散防止膜としてはSiN等が広く利用されてきたが、配線間のクロストークを低減する観点から、近年では、誘電率の低いSiCN等が用いられるようになってきた（特許文献1）。

【0005】

ところが、SiCNにより拡散防止膜を形成した場合、ビアの歩留まりが低下したり、拡散防止膜と、その下層の絶縁膜との密着不良が生じたりすることがあった。以下、このことについて図面を参照して説明する。図1は、SiCNを拡散防止膜として用いたシングルダマシンプロセスの例である。

【0006】

はじめに、トランジスタ等の素子を形成したシリコン基板上に第一の絶縁膜301およびSiO₂膜302をこの順で成膜する。これらをエッチングして配線溝を形成した後、バリアメタル303および銅膜を成膜する。つづいてCMP（化学的機械的研磨）を行い、バリアメタル303により側面および底面を覆われた銅配線304を形成する。その後、基板全面に、銅の拡散防止膜となるSiCN膜306を形成した後、その上に第二の絶縁膜308を形成する。さらにその上に、所定の開口部を設けたレジスト310を形成する（図1（a））。

【0007】

つづいてレジスト310をマスクとして第二の絶縁膜308をエッチングし、SiCN膜306表面に到達するビアホール312を形成する（図1（b））。

【0008】

次に、酸素プラズマアッシングによりレジスト310を除去した後、エッチバックを行い銅配線304上のSiCN膜306を除去する（図1（c））。

【0009】

その後、全面にバリアメタルおよび銅膜を形成した後、CMPによりホール外部の銅膜およびバリアメタル膜を除去し、銅配線304と接続するビアプラグ3

20を形成する(図1(d))。

【0010】

ところが、こうしたプロセスを採用した場合、歩留まりを十分に向上させることが困難であった。図1(b)の状態からアッシングによりレジスト310を除去する際、SiCN膜306中に含まれる炭素がプラズマ中の酸素と反応し、SiCN膜306が損傷することがあった。ここで、図1では一つのビアホールのみが示されているが、実際にはウエハ全面に複数のビアホールが同時に形成される。このため、アッシング後の段階で、複数のビアにおいて、ビア底部のSiCN膜306の膜厚や膜の状態にばらつきが生じ、この結果、図1(c)の工程で底部のSiCN膜306をエッチングにより除去したとき、一部のビアにおいてオーバーエッチングが起こることとなる。オーバーエッチングの生じたビアにおいては、銅配線304表面がプラズマに曝され、銅の膜質が劣化し、ビアプラグ320とのコンタクト抵抗が増大することがある。

【0011】

また、SiCN膜306とその上層のSiO₂膜302の間で密着性が十分に得られず、極端な場合、両者の間で剥離が生じることもあった。

【0012】

こうしたコンタクト不良や密着不良は、歩留まりの低下および素子の信頼性の低下をもたらす原因となる。

【0013】

ところで、SiCNの膜質の制御技術については、従来、検討された例がある。特許文献2には、エッチングストッパとして用いるSiCNについて、炭素-水素結合含有基の数を調整することにより、下地膜とのエッチング選択性に優れ、誘電率の低いSiCNエッチングストッパ膜が得られるとしている。しかしながら同文献は、図1におけるSiO₂膜302に相当する膜をSiCNにより形成した場合の技術的課題を解決するものである(特許文献2の請求項1、段落0011、0012、0026、図1等)。したがって、同文献は、エッチングストッパ膜としてのSiCNの設計指針を与えるものであって、拡散防止膜としてSiCNを用いた場合のビアや配線構造について有用な情報を与えるものではな

い。金属膜の上面を覆う拡散防止膜は、金属の拡散を抑える役割を果たす上、ビアホールをエッチングする際、銅表面を保護する役割を果たすことから、特許文献 2 におけるエッチングストッパとは異なる観点から設計を行うことが必要となる。

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 3 1 9 6 1 9 号公報 請求項 5、段落 0 0 2 9

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 8 3 8 7 0 号公報 請求項 1、段落 0 0 1 1、0 0 1 2、0 0 2 6、図 1

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、配線やプラグを構成する金属膜上に拡散防止膜としてシリコン、炭素、水素および窒素を含む膜を設けた配線構造において、素子の信頼性を高めるとともに歩留まりを向上することを目的とする。具体的には、拡散防止膜の誘電率を低く維持しつつ、層間密着性等を改良することを目的とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、半導体基板と、該半導体基板の上部に形成された金属膜と、該金属膜の上面を覆う拡散防止膜とを備え、前記拡散防止膜は、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含む絶縁材料からなり、前記絶縁材料が、Si-H結合、Si-C結合およびメチレン結合（-CH₂-）を含むことを特徴とする半導体装置が提供される。

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、拡散防止膜を構成する絶縁材料が上記した各結合を有する分子構造からなる。本発明における拡散防止膜はメチレン結合（-CH₂-）を含むため、レジスト剥離工程等で行われるアッシングに対する耐性が高く、従来技術の項で説明したような金属膜の損傷を効果的に抑制できる。また本発明におけ

る拡散防止膜はメチレン結合 ($-CH_2-$) および $Si-H$ 結合の両方を含むため、この膜の下部に位置する膜に位置する膜や上部に位置する膜との密着性が良好である。また本発明における拡散防止膜は $Si-C$ 結合を含むため、誘電率を効果的に低減することができる。

【0018】

ここで、絶縁材料の赤外吸収スペクトルにおいて、
 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_1 、
 2120 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_2 、
としたときに、 I_2/I_1 の値を 0.067 以上とすれば、拡散防止膜の誘電率をより確実に低減することができる。

【0019】

また、絶縁材料の赤外吸収スペクトルにおいて、
 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_1 、
 1250 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_3 、
としたときに、 I_3/I_1 の値を 0.0067 以下とすれば、拡散防止膜の下部に位置する膜に位置する膜や上部に位置する膜との密着性をより一層良好にすることができる。また、金属膜から層間絶縁膜への金属の拡散を防止する能力が顕著に向上する。

【0020】

上記 $I_1 \sim I_3$ の関係式と拡散防止膜の特性との関係については、実施例にて後述する。なお、上記構成における「吸収面積」とは、赤外吸収スペクトルにおいて、吸収曲線とそのベースラインとで囲まれる面積をいう。それぞれの赤外吸収帯のベースラインは、通常、以下の範囲内でひくことができる。

【0021】

I_1 : $600 \sim 1220\text{ cm}^{-1}$
 I_2 : $1900 \sim 2500\text{ cm}^{-1}$
 I_3 : $1220 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$

【0022】

また本発明によれば、半導体基板上に第一の絶縁膜を形成する工程と、前記第

一の絶縁膜を選択的に除去し、配線溝を形成する工程と、前記配線溝に金属を埋め込み、金属膜を形成する工程と、前記金属膜の上面を覆うように、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含む絶縁材料からなる拡散防止膜を成膜する工程と、を含み、前記拡散防止膜を成膜する工程は、

(a) トリメチルシランまたはテトラメチルシラン、および

(b) 窒素含有化合物

を原料ガスとして含むプラズマCVD法により行い、成膜時の圧力を4 Torr以下とすることを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0023】

この製造方法によれば、誘電率が低く層間密着性等に優れる拡散防止膜を安定的に形成することができ、素子の信頼性を高めるとともに歩留まりを向上することができる。

【0024】

また本発明によれば、半導体基板上に第一の絶縁膜を形成する工程と、前記第一の絶縁膜を選択的に除去し、配線溝を形成する工程と、前記配線溝に金属を埋め込み、金属膜を形成する工程と、前記金属膜の上面を覆うように、シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含む絶縁材料からなる拡散防止膜を成膜する工程とを含み、前記拡散防止膜を成膜する工程は、(a) ビニル基含有シラン、および (b) 窒化含有化合物 を原料ガスとして含むプラズマCVD法により行うことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0025】

ここで、ビニル基含有シランは、トリメチルビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、モノメチルトリビニルシランまたはテトラビニルシランのいずれかを含むものとして行うことができる。

【0026】

この製造方法によれば、誘電率が低く層間密着性等に優れる拡散防止膜を、より一層安定的に形成することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明において、金属膜が銅を主成分として含むものとすれば、より効果的である。たとえば、不純物として他の元素を含む銅配線や、銅銀合金からなる配線等を用いることができる。金属膜は、めっき法やCVD法、スパッタリング法等により金属膜を成膜した後、金属膜を必要に応じて加工することにより得られる。たとえばダマシン工程により、絶縁膜中に埋設された形態の金属膜を形成することができる。本発明における拡散防止膜は、上記のような銅を主成分とする金属膜に対し、顕著な拡散防止能力を発揮する。なお、金属膜は、金属配線、層間接続プラグ、パッド等を構成する。

【0028】

本発明において、拡散防止膜の上部に接して梯子型水素化シロキサンを含む絶縁膜を形成してもよい。梯子型水素化シロキサンは誘電率が低く、機械的安定性や化学的安定性に優れる。本発明における拡散防止膜は、この梯子型水素化シロキサンに対し特に良好な密着性を示すため、梯子型水素化シロキサンの優れた特性を生かすことができる上、安定な層構造を実現できる。

【0029】

梯子型水素化シロキサンとは梯子型の分子構造を有するポリマーであり、配線遅延防止の観点から誘電率2.9以下のものが好ましく、また膜密度が低いものが好ましい。たとえば、膜密度が 1.50 g/cm^3 以上 1.58 g/cm^3 以下、 633 nm の屈折率が 1.38 以上 1.40 以下であることが好ましい。こうした膜材料の具体例としてL-Ox（商標）等を例示することができる。

【0030】

図7に梯子型水素化シロキサン構造を有するL-Ox（商標）の構造を示す。図中、 n は1以上の正の数である。このような構造を有するL-Oxの物性データを図8に示す。

【0031】

L-Oxが図7の構造を有することは、図9に示すFT-IRの観測結果により確認されている。図9のチャートで特徴的なのは、約 830 cm^{-1} に現れるシャープなSi-H結合であり、このスペクトルの急峻さが、L-Oxが2次元構造を有することを示唆している。また 870 cm^{-1} 付近の高波数側にもうひ

とつの Si-H 結合のピークと想定されるものが極端に小さくなっており、このことも測定対象物質が 2 次元構造を有していることを示すものと考えられる。

【0032】

L-O_x は焼成条件によっても物性が変動する。このことを図 10 に基づいて説明する。

【0033】

窒素等の不活性ガス雰囲気中で 200℃ 以上 400℃ 以下で焼成した L-O_x は、以下のような特性を有している。図 10 中、R. I. は 633 nm の波長での屈折率を示す。屈折率は誘電率に直接影響するパラメータであり、この値は、1.38～1.40 の間で推移する。200℃ 未満の温度および 400℃ よりも高い温度では 1.40 を超える値を示した。

【0034】

また、密度は、200℃ 以上 400℃ 以下で焼成した L-O_x は 1.50～1.58 g/cm³ を示した。400℃ を超える温度では、1.60 g/cm³ を超える値を示した。200℃ 未満では測定できなかった。

【0035】

また 200℃ 未満では、FTIR スペクトルより、約 3650 cm⁻¹ に現れる Si-OH (シラノール) と想定される結合が観測された。400℃ をこえる焼成温度では、密度の上昇が顕著となる。

【0036】

以上のことから、L-O_x を含む絶縁膜の成膜の際、200℃ 以上 400℃ 以下の雰囲気温度で焼成することにより、低誘電率の優れた特性の L-O_x が安定的に得られることがわかる。

【0037】

図 11 は、従来知られている 3 次元的な構造をもつ水素化シルセスキオキサン構造の HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) の分子骨格を示す (「semiconductor technology outlook 1998 年: p. 431-435」より引用。)。n は 1 以上の正の数である。

【0038】

上記した2つの構造の材料は、製造プロセスにおける膜安定性が大きく相違し、 $L-O_x$ の方が顕著に優れた膜安定性を示す。これは、HSQに比べて $L-O_x$ の方が、 $Si-H$ 減少量が少ないことによるものと考えられる。また、水素原子の結合の態様が異なることも原因となっているものと考えられる。すなわち、HSQにおいては、その立方体構造の角部分に水素原子が結合しているのに対し、 $L-O_x$ では、梯子構造の側面に水素原子が結合している。したがって、HSQの方が水素原子の周りの密度が低く、HSQの水素結合は $L-O_x$ に比較し反応性に富む構造となっているものと考えられる。

【0039】

以下、実施例に基づいて本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0040】

[SiCN膜の赤外吸収スペクトル]

実施例の説明の前に、まず、SiCN膜の赤外吸収スペクトルについて、データに基づいて説明する。

【0041】

図12はSiCN膜のFTIRスペクトルである。各吸収帯の帰属は図中に示したとおりである。後述する各実施例においては、図中に示したベースラインを作成し、吸収曲線とベースラインにより囲まれた面積を計算し、これをその吸収帯の吸収面積とした。「吸収面積」とは、赤外吸収スペクトルにおいて、吸収曲線とそのベースラインとで囲まれる面積をいう。

【0042】

(i) 波数 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収吸収帯

$Si-C$ 結合

この吸収帯の吸収面積を I_1 とする。

【0043】

(ii) 2120 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収吸収帯

$Si-H$ 結合

この吸収帯の吸収面積を I_2 とする。

【0044】

(iii) 1250 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収吸収帯

Si-CH₃ 結合

この吸収帯の吸収面積を I_3 とする。

【0045】

それぞれの赤外吸収帯のベースラインは、通常、以下の範囲内でひくことができる。

【0046】

$I_1: 600 \sim 1220\text{ cm}^{-1}$

$I_2: 1900 \sim 2500\text{ cm}^{-1}$

$I_3: 1220 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$

【0047】

図13は波数 3500 cm^{-1} から 2500 cm^{-1} における吸収スペクトルの拡大図である。高波数側にメチル結合 (CH₃) を示す吸収帯があり、低波数側にメチレン結合 (CH₂) の吸収帯が存在することが分かる。

【0048】

[実施例1]

本実施例では、SiCNの成膜圧力を変化させて、得られた膜の赤外吸収プロファイルの変化を測定した。本実施例では、シリコン基板上にシリコン酸化膜を形成した後、その上にSiCNをプラズマCVDにより成膜した。成膜装置は平行平板型のプラズマCVD装置を用いた。成膜条件は以下のようにした。

【0049】

(a) 原料ガス流量

トリメチルシラン (3MS) : 150 sccm

アンモニア : 300 sccm

ヘリウム : 300 sccm

(b) プラズマパワー

300 W

(c) 成膜室圧力 : $3 \sim 4\text{ Torr}$

得られた膜について、Si-C結合、Si-H結合およびSi-CH₃結合の

吸収面積を測定した。各吸収面積を、それぞれ、 I_1 、 I_2 、 I_3 とし、これに基づいて、 I_2/I_1 (Si-H結合/Si-C結合) の値および I_3/I_1 (Si-CH₃結合/Si-C結合) の値を測定した。

【0050】

また、さらに上層に成膜されたシリコン酸化膜と SiCN 膜との密着性をテープ剥離試験により評価した。具体的には、SiCN 膜およびシリコン酸化にカッターで格子状の溝を入れ、複数の矩形領域に分割する。次いで SiCN 膜表面にテープを貼る。このテープを所定の方向に引っ張り、SiCN の剥離した領域の数を測定する。少しでも剥離した場合を×、剥離が生じなかった場合を○とした。

【0051】

実験結果を図 14 および図 15 に示す。図 15 において、「Adhesion」は密着性評価結果を示す。CH₃:CH₂ の欄において、「<」とは、図 13 における CH₂ (メチレン結合) の吸収面積が CH₃ (メチル結合) の吸収面積よりも大きいことを示す。「>」は、これと逆の意味である。

【0052】

図 14 より、上記結合の吸収面積は、成膜圧力により大きく変動することが明らかになった。また、図 15 より、圧力を 3~4 Torr とすることにより良好な密着性が得られることがわかった。

【0053】

次に、上記成膜条件にて圧力を 2~4 Torr の範囲で変化させ、得られた膜の誘電率 (1 MHz) を測定した。結果を図 16 に示す。圧力によって誘電率が大きく変動すること、測定した範囲では圧力を増加させるほど誘電率が低下することが明らかになった。

【0054】

なお、上記吸収帯の吸収面積比は、圧力以外の成膜条件によっても大きく変動する。図 17 は、以下の条件で成膜し、得られた膜について I_2/I_1 (Si-H結合/Si-C結合) の値および I_3/I_1 (Si-CH₃結合/Si-C結合) の値を測定した結果を示す図である。

【0055】

図17の結果から、原料ガス成分のトリメチルシランの流量を変化させた場合、ある値を超えるとSi-CH₃結合の数が急激に増加することが明らかになった。トリメチルシランの流量を120 sccmにした場合、Si-H量、Si-CH₃量とも少なくなり誘電率5.0以上を示した。

【0056】

[実施例2]

本実施例では、実施例1で挙げた成膜条件(a)～(d)を変動させ、さまざまな赤外吸収プロファイルを有するSiCN膜を有するサンプルを作製した。SiCN膜は、実施例1と同様、シリコン基板に形成したシリコン酸化膜の上に成膜した。

【0057】

得られたサンプルについて誘電率およびシリコン酸化との密着性を評価した。結果を図18に示す。Si-CH₃結合が多くI₃/I₁ (Si-CH₃結合/Si-C結合)が0.0067を超える場合は密着性不良が発生した。また、Si-H結合が低くI₂/I₁ (Si-H結合/Si-C結合)が0.067以下である場合、比誘電率が5.0以上になった。以上のことから、

I₃/I₁ (Si-CH₃結合/Si-C結合) 0.0067以下

I₂/I₁ (Si-H結合/Si-C結合) 0.067以上

とすることにより、密着性、誘電率をともに良好にできることが明らかになった。

【0058】

また、CH₂結合がCH₃結合の割合を上回るのは、I₃/I₁ (Si-CH₃結合/Si-C結合)が0.007以下であるところと重なっていることがわかった。

【0059】

[実施例3]

図19に示す構造のサンプルを、SiCN膜の成膜条件を変えて2種類作製し、銅の熱拡散に対するバリア特性の相違を評価した。

【0060】

サンプル 1 の成膜条件は以下の通りである。

【0061】

(a) 原料ガス流量

トリメチルシラン (3MS) : 150 sccm

アンモニア : 300 sccm

ヘリウム : 300 sccm

(b) プラズマパワー 300W

(c) 成膜室圧力 : 3 Torr

【0062】

サンプル 2 の成膜条件は以下の通りである。

【0063】

(a) 原料ガス流量

トリメチルシラン (3MS) : 150 sccm

アンモニア : 300 sccm

ヘリウム : 300 sccm

(b) プラズマパワー 300W

(c) 成膜室圧力 : 5 Torr

得られた膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、以下のようになった。

【0064】

サンプル 1

I_2/I_1 (Si-H結合/Si-C結合) = 0.074

I_3/I_1 (Si-CH₃結合/Si-C結合) = 0.004

サンプル 2

I_2/I_1 (Si-H結合/Si-C結合) = 0.070

I_3/I_1 (Si-CH₃結合/Si-C結合) = 0.0095

これらのサンプルについて銅の熱拡散に対するバリア性を評価した。具体的には、成膜直後と、400℃、30分の熱処理を10サイクル実施した後について、SiおよびCuの分布状態をSIMS (二次イオン質量分析法) により測定し

た。結果を図 20 および図 21 に示す。図 20 はサンプル 1 の評価結果である。熱処理の有無で元素の存在状態に有意な差は認められなかった。図 21 はサンプル 2 の評価結果である。熱処理により、SiCN 中の銅の濃度が上昇していることがわかる。すなわち、サンプル 2 では SiCN 中に銅が拡散していることが明らかになった。

【0065】

Cu 拡散バリア性の差はCH₂結合とCH₃結合の比率で説明できる。CH₂結合が多いほど密度が上がり、Cu の原子の拡散が抑えられると推定される。

【0066】

[実施例 4]

本実施例は、シングルダマシン構造の二層銅配線に本発明を適用した例である。本実施例では、梯子型水素化シロキサン的一种である、L-Ox (商標) とよばれる膜を利用している。図 2 は本実施例に係る半導体装置の構造を示す断面図である。本実施例に係る半導体装置は、Cu 膜 209 からなる下層配線が銅プラグ 228 を介して、Cu 膜 223 からなる上層配線に接続された構成を有している。

【0067】

Cu 膜 209 からなる下層配線は、下地絶縁膜 201、SiCN 膜 202、L-Ox 膜 203 および SiO₂ 膜 204 からなる積層膜に形成されている。Cu 膜 209 の側面と底面はTa/TaN 膜 208 に覆われている。

【0068】

銅プラグ 228 は、SiO₂ 膜 204 上の SiCN 膜 211 および SiO₂ 膜 212 からなる積層膜に形成された孔部に設けられている。その孔部の側面と底面はTa/TaN 膜 226 に覆われている。

【0069】

Cu 膜 223 からなる上層配線は、SiCN 膜 213、L-Ox 膜 216 および SiO₂ 膜 217 からなる積層膜に形成されている。Cu 膜 209 の側面と底面はTa/TaN 膜 220 に覆われ、その上面を覆うように SiCN 膜 222 が形成されている。

【0070】

次に、本実施例に係る半導体装置の製造方法について説明する。図3～図6は本実施例に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【0071】

はじめに、図3(a)に示す積層構造を形成する。半導体素子を形成した基板(不図示)上に下地絶縁膜201を設け、その上に、配線溝形成時のエッチングストッパーとなるSiCN膜202をプラズマCVD法により50nm成膜する。次に、塗布法によりL-Ox膜203を300nm成膜し、400℃の焼成をN₂雰囲気で行う。つづいて、プラズマCVD法によりSiO₂膜204を100nm成膜する。その後、SiO₂膜204とL-Ox膜203を選択的にドライエッチングし、配線溝207を形成する。つづいて、配線溝内にTa/TaN膜208およびCu膜209を埋め込み、配線を形成する。次いで、この配線を覆うように基板全面にSiCN膜211、SiO₂膜212を順に形成する。ここでSiCN膜211の成膜はプラズマCVDにより行い、その条件は以下のようにした。

【0072】

(a) 原料ガス流量

トリメチルシラン(3MS): 150 sccm

アンモニア: 300 sccm

ヘリウム: 300 sccm

(b) プラズマパワー 300W

(c) 成膜室圧力: 3.3 Torr

なお、上記SiCN膜211を形成した条件と同じ条件で基板上に成膜し、得られた膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、以下ようになった。

【0073】

I_2/I_1 (Si-H結合/Si-C結合) = 0.077

I_3/I_1 (Si-CH₃結合/Si-C結合) = 0.005

以上により図3(a)の状態の層構造が得られる。

【0074】

次に、成膜した SiO_2 膜212上に反射防止膜250とフォトレジスト214を塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて、ビア用レジストパターンを形成する(図3(b))。

【0075】

さらに、ドライエッチング技術によりビアレジストパターンを用いて SiO_2 膜212をエッチングし、ビア用パターンを形成する。その後、アッシングを行い、フォトレジスト214と反射防止膜250を除去する(図3(c))。次に、ビア底の SiCN 膜211をエッチバックし、つづいて剥離液によりエッチング残渣を除去する(図3(d))。

【0076】

その後、スパッタリング法により、膜厚30nmの Ta/TaN 膜226を成膜し、この上にシード用の Cu 膜(不図示)を形成した後、電解メッキ法により Cu 膜227を700nm成膜し、ビアパターンに埋め込む。その後、結晶化のために400℃の熱処理を行う(図4(e))。

【0077】

次に、 SiO_2 膜212上の Cu 膜227および Ta/TaN 膜226をCMPにより除去した(図4(f))。

【0078】

次に、第3実施例で下層配線255を形成した際と同じ工程により銅プラグ228を形成し、第2の Cu 拡散防止膜として SiCN 膜213を50nm成膜する(図4(g))。

【0079】

次に、第2の層間絶縁膜として L-Ox 膜216を300nm塗布・焼成し、その上に SiO_2 膜217を100nm成膜する。次に、反射防止膜250とフォトレジスト218を塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて、フォトレジスト218に開口部を形成する(図5(h))。

【0080】

次に、フォトレジスト218をマスクにして、第2溝配線の層間絶縁膜である SiO_2 膜217と L-Ox 膜216をエッチングする。次に、アッシングによ

りフォトレジスト 218 と反射防止膜 250 を除去する。次に、全面エッチバックにより、Cu 拡散防止膜の SiCN 膜 213 を除去する。次に、剥離液によりエッチング残渣を除去する（図 5（i））。

【0081】

その後、スパッタリング法により、Ta/TaN 膜 220 を 30 nm 成膜し、Ta/TaN 膜 220 の上にシード用の Cu 膜（不図示）を 100 nm 成膜する。次に、電解メッキ法により Cu 膜 221 を 700 nm 成膜し、次いで CMP により、上部配線を形成する（図 6（j））。

【0082】

次に、BTA 層を除去した後、Cu 拡散防止膜として SiCN 膜 222 を膜厚 50 nm で成膜する（図 6（k））。以上により図 2 に示すシングルダマシン構造の銅多層配線が形成される。この後、上記とほぼ同様の手順により上層配線を形成し、9 層の配線層を有する半導体装置を作製した。得られた半導体装置は、歩留まりが良く、信頼性に優れるものであった。

【0083】

〔実施例 5〕

本実施例は、拡散防止膜 SiCN の成膜原料として、トリメチルビニルシラン、アンモニア、ヘリウムをガスを用いた例を示す。

成膜装置は前記と同様に平行平板型のプラズマ CVD 装置を用いた。成膜条件は以下のようにした。

【0084】

A. 原料ガス流量

トリメチルビニルシラン (TMVS) : 150 sccm

アンモニア : 300 sccm

ヘリウム : 300 sccm

B. プラズマパワー 300 W

C. 成膜圧力 3 Torr

【0085】

得られた膜の赤外吸収スペクトルは図 22 に示すとおりである。測定したとこ

ろ、以下のようにになった。

$$I_2 / I_1 \text{ (Si-H結合/Si-C結合)} = 0.069$$

$$I_3 / I_1 \text{ (Si-CH}_3\text{ 結合/Si-C結合)} = 0.0059$$

またこの条件で、比誘電率は4.0程度を示し、3MSを用いた場合より低誘電率化が可能という利点を確認された。

【0086】

この膜を用いてシングルダマシン構造の二層銅配線を形成した。ここで用いた配線層間絶縁膜は低誘電率膜であるSiCOH膜（比誘電率=2.9）を用いた。図23は本実施例に係る半導体装置の構造を示す断面図である。

【0087】

本実施例に係る半導体装置は、Cu膜209からなる下層配線が銅プラグ228を介して、Cu膜223からなる上層配線に接続された構成を有している。

【0088】

Cu膜209からなる下層配線は、下地絶縁膜201、SiCN膜502、SiOCH膜203およびSiO₂膜204からなる積層膜に形成されている。Cu膜209の側面と底面はTa/TaN膜208に覆われている。

【0089】

銅プラグ228は、SiO₂膜204上のSiCN膜511、SiOCH膜512およびSiO₂膜510からなる積層膜に形成された孔部に設けられている。その孔部の側面と底面はTa/TaN膜226に覆われている。

【0090】

Cu膜223からなる上層配線は、SiCN膜513、SiOCH膜516およびSiO₂膜217からなる積層膜に形成されている。Cu膜209の側面と底面はTa/TaN膜220に覆われ、その上面を覆うようにSiCN膜222が形成されている。

【0091】

この構造にカバー構造を形成し、エレクトロマイグレーションを確認した。比較として、3MSガスを用いた赤外吸収スペクトルが図24であるものを用意した。

$$I_2/I_1 \text{ (Si-H結合/Si-C結合)} = 0.055$$

$$I_3/I_1 \text{ (Si-CH}_3\text{結合/Si-C結合)} = 0.0090$$

この膜は

$$I_2/I_1 \text{ (Si-H結合/Si-C結合)} < 0.067$$

$$I_3/I_1 \text{ (Si-CH}_3\text{結合/Si-C結合)} > 0.0067$$

の条件のものである。

【0092】

図25にこの2つのSiCN膜を用いたエレクトロマイグレーションを示す。試料1はトリメチルビニルシラン、試料2はトリメチルシランを用いたものである。この実施例のTMVSガスを用いたエレクトロマイグレーションのほうが比較として用いた3MSのものより、5倍以上良い結果が得られた。この理由は、TMVSで形成された条件が

$$I_2/I_1 \text{ (Si-H結合/Si-C結合)} \geq 0.067$$

$$I_3/I_1 \text{ (Si-CH}_3\text{結合/Si-C結合)} \leq 0.0067$$

であるからで、比較した3MSを用いた膜がその上記の条件にあてはまらないからであると考えられる。

【0093】

Si-Hの増大と、Si-CH₃の減少によりCu膜との密着性が良好となり、その結果エレクトロマイグレーションの向上を実現したと推測される。

【0094】

本実施例では、TMVSについて記載したが、ビニル基がついたものであればよく、ジメチルジビニルシラン、モノメチルトリビニルシラン、テトラビニルシランを用いても同様の結果が得られる。

【0095】

以上、実施例に基づいて本発明を説明したが、これらは例示であり、その構成やプロセスを適宜変更することができる。

【0096】

たとえば、上記実施例では銅配線を用いたが、配線中にAl、Ag（銀）、W（タングステン）、Mg（マグネシウム）、Be（ベリリウム）、Zn（亜鉛）

、Pd（パラジウム）、Cd（カドミウム）、Au（金）、Hg（水銀）、Pt（白金）、Zr（ジルコニウム）、Ti（チタン）、Sn（スズ）、Ni（ニッケル）、Nd（ネオジウム）およびFe（鉄）といった異種元素のうち少なくとも一つと合金を形成した銅合金配線とすることもできる。

【0097】

また上記実施例ではバリアメタルにTa/TaN膜を用いたが、バリアメタルは、Ti、TiN、TiSiN、Ta、TaN、およびTaSiNのうち少なくとも一つ有する構成とすることもできる。

【0098】

【発明の効果】

以上説明したように本発明は、特定の構造を有する金属膜上にSiCN膜を拡散防止膜として配置した構成を有するため、歩留まりが良好で高い信頼性を有する半導体素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の配線構造の一例を示す図である。

【図2】

実施例に係る配線構造の一例を示す図である。

【図3】

実施例に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図4】

実施例に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図5】

実施例に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図6】

実施例に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図7】

梯子型水素化シロキサン構造を有するL-Ox（商標）の構造を示す図である。

。

【図 8】

L-O_x (商標) の物性値を示す表である。

【図 9】

L-O_x の I R スペクトルを示す図である。

【図 10】

L-O_x の膜物性に与える焼成条件の影響を示す図である。

【図 11】

H S Q の分子骨格を示す図である。

【図 12】

S i C N 膜の F T I R チャートである。

【図 13】

S i C N 膜の F T I R チャートである。

【図 14】

S i C N 膜の赤外吸収特性に与える成膜圧力の影響を示す図である。

【図 15】

S i C N 膜の層間密着性に与える成膜圧力の影響を示す図である。

【図 16】

S i C N 膜の誘電率に与える成膜圧力の影響を示す図である。

【図 17】

S i C N 膜の赤外吸収特性に与える 3 M S 流量の影響を示す図である。

【図 18】

S i C N 膜の赤外吸収特性と膜特性の関係を示す図である。

【図 19】

S i C N 膜のバリア特性を評価するための試料構造を示す図である。

【図 20】

S i C N 膜のバリア特性の評価結果を示す図である。

【図 21】

S i C N 膜のバリア特性の評価結果を示す図である。

【図 22】

SiCN膜のFTIRチャートである。

【図 2 3】

実施例に係る配線構造の一例を示す図である。

【図 2 4】

SiCN膜のFTIRチャートである。

【図 2 5】

実施例で作製したSiCN膜のエレクトロマイグレーション特性の評価結果を示す図である。

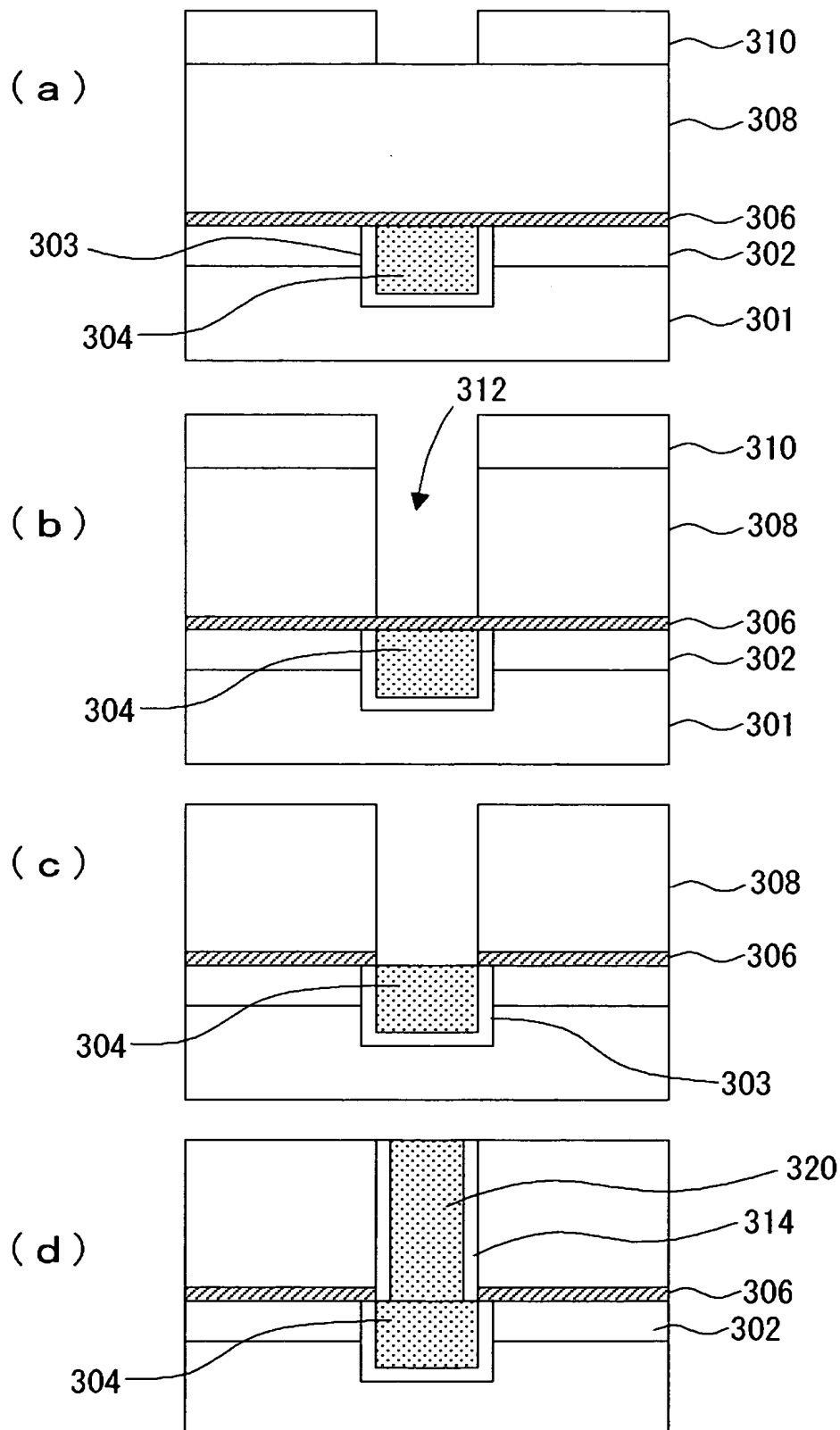
【符号の説明】

- 201 下地絶縁膜
- 202 SiCN膜
- 203 L-Ox膜
- 204 SiO₂膜
- 208 Ta/TaN膜
- 209 Cu膜
- 211 SiCN膜
- 212 SiO₂膜
- 213 SiCN膜
- 214 フォトレジスト
- 216 L-Ox膜
- 217 SiO₂膜
- 218 フォトレジスト 220 Ta/TaN膜
- 221 Cu膜
- 222 SiCN膜
- 223 Cu膜
- 226 Ta/TaN膜
- 227 Cu膜
- 228 銅プラグ
- 250 反射防止膜

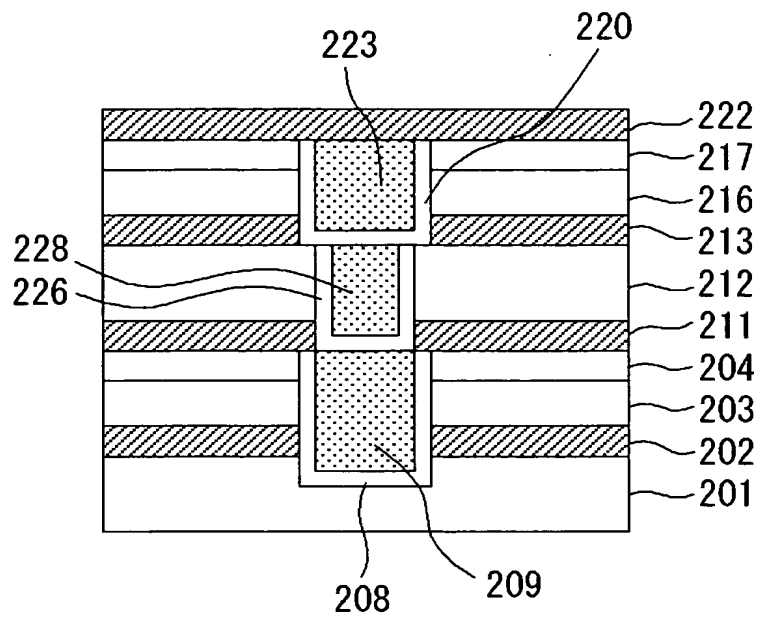
- 3 0 1 第一の絶縁膜
- 3 0 2 S i O ₂ 膜
- 3 0 3 バリアメタル
- 3 0 4 銅配線
- 3 0 6 S i C N 膜
- 3 0 8 第二の絶縁膜
- 3 1 0 レジスト
- 3 1 2 ビアホール
- 3 1 4 バリアメタル膜
- 3 2 0 ビアプラグ
- 5 0 3 S i O C H 膜
- 5 1 0 S i O ₂ 膜
- 5 1 2 S i O C H 膜
- 5 1 6 S i O C H 膜

【書類名】 図面

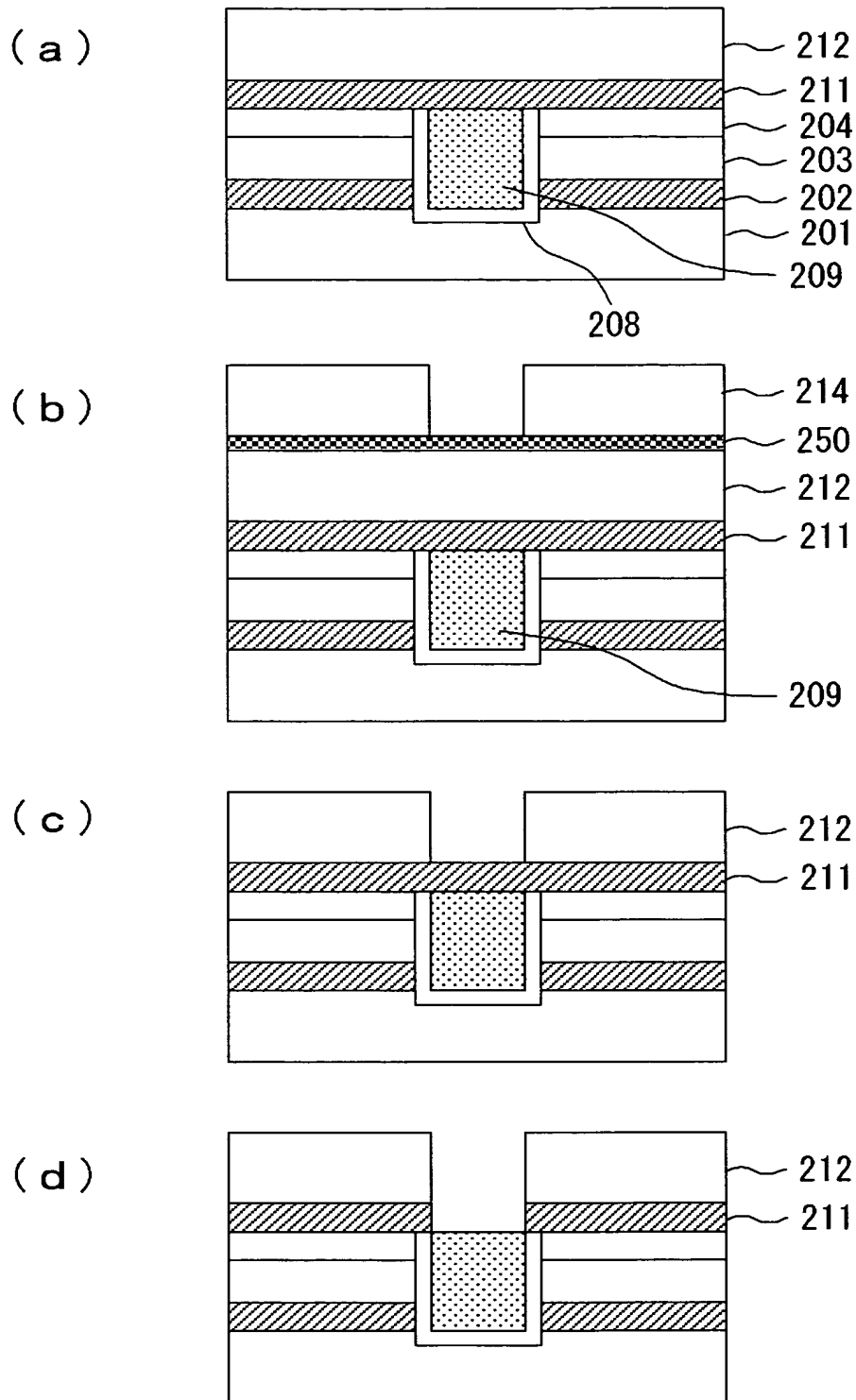
【図 1】



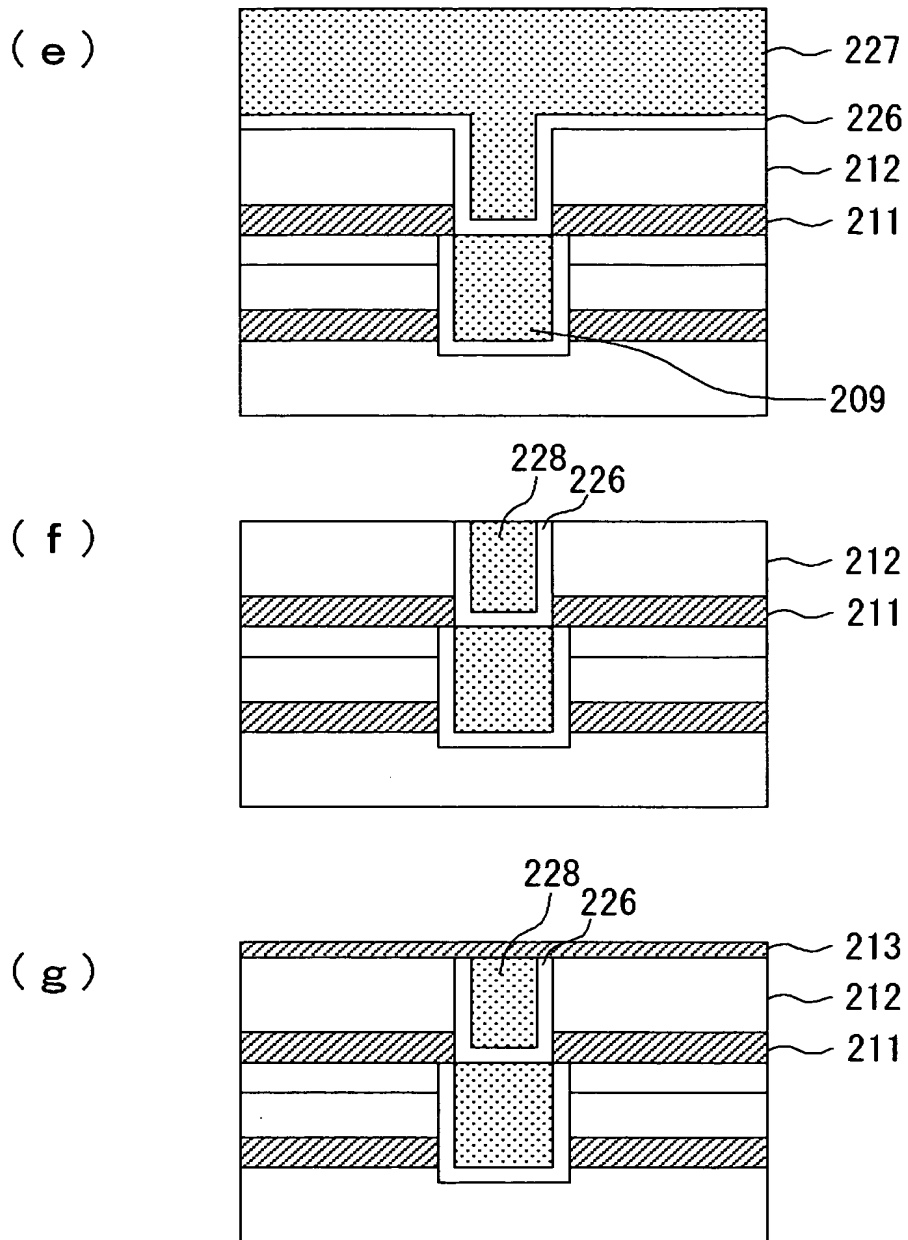
【図 2】



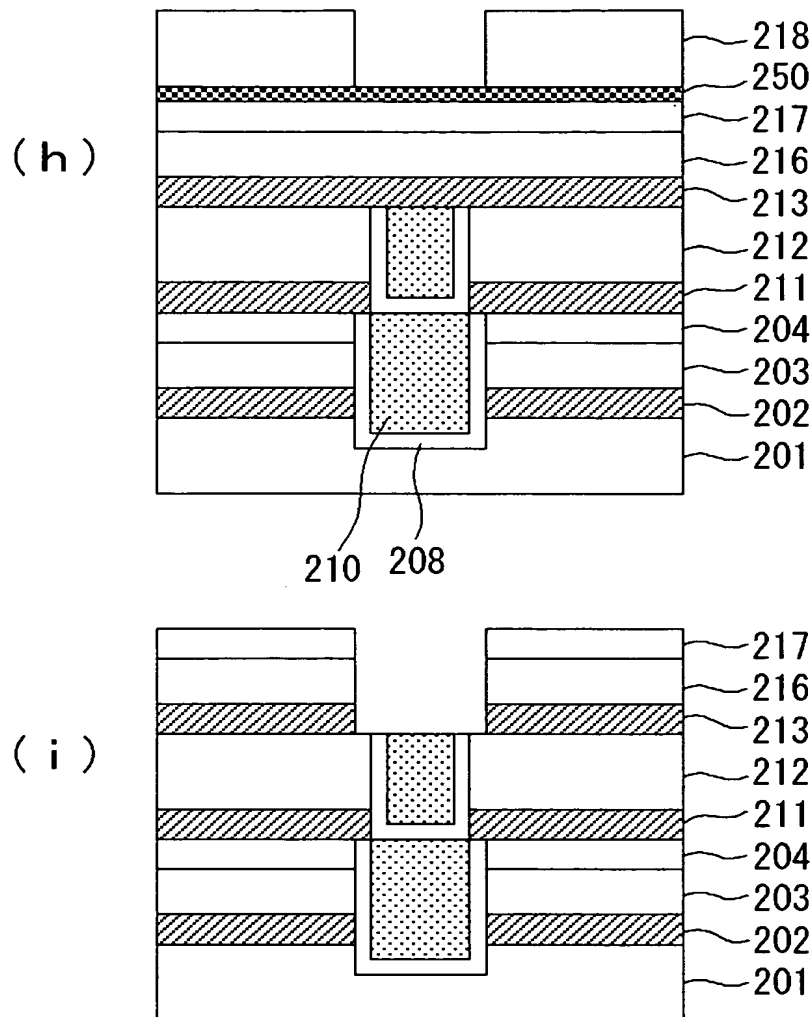
【図 3】



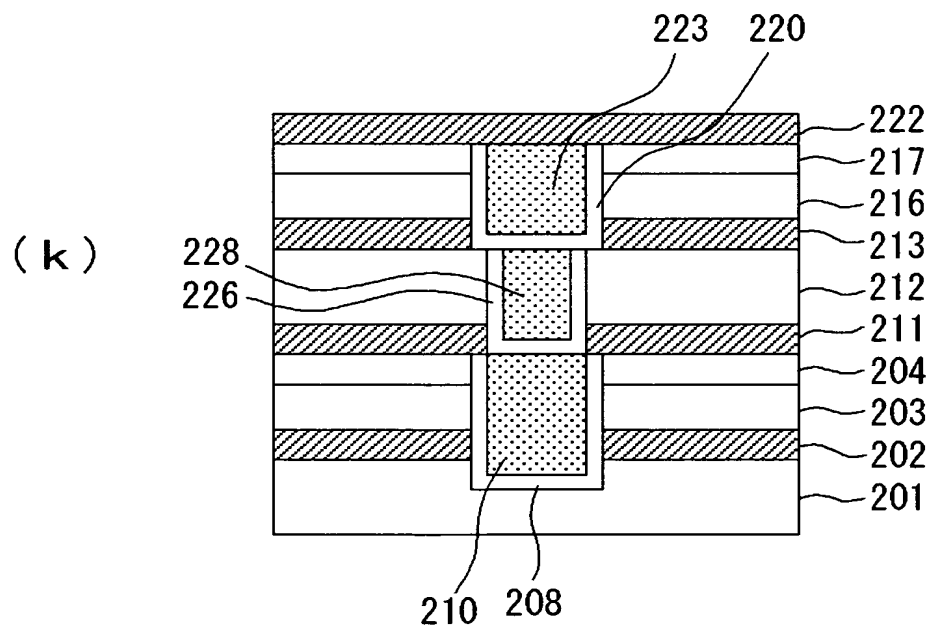
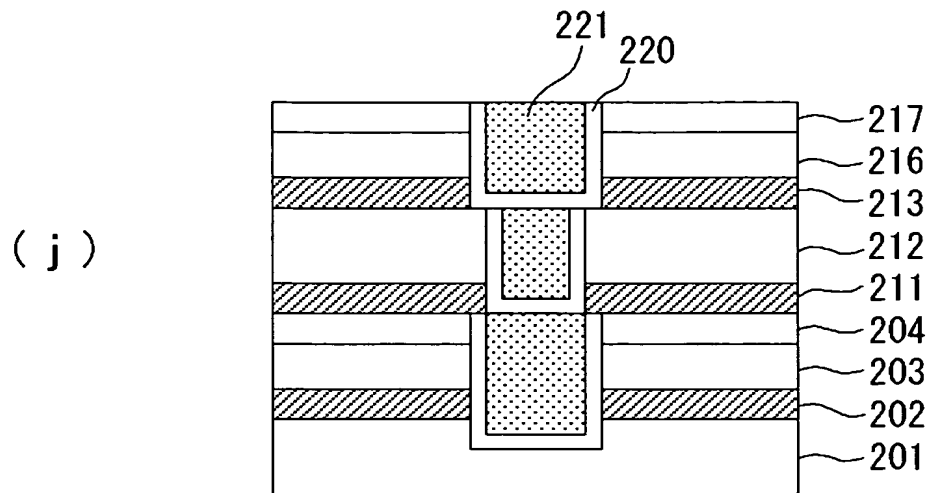
【図 4】



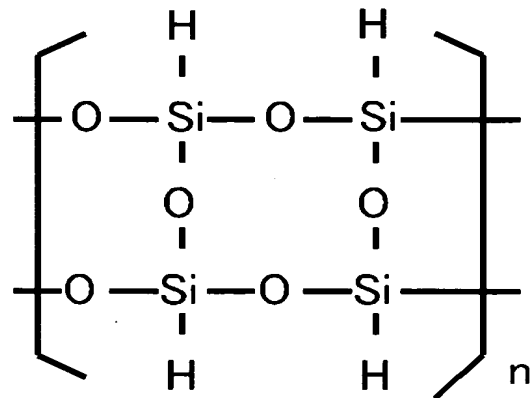
【図 5】



【図 6】



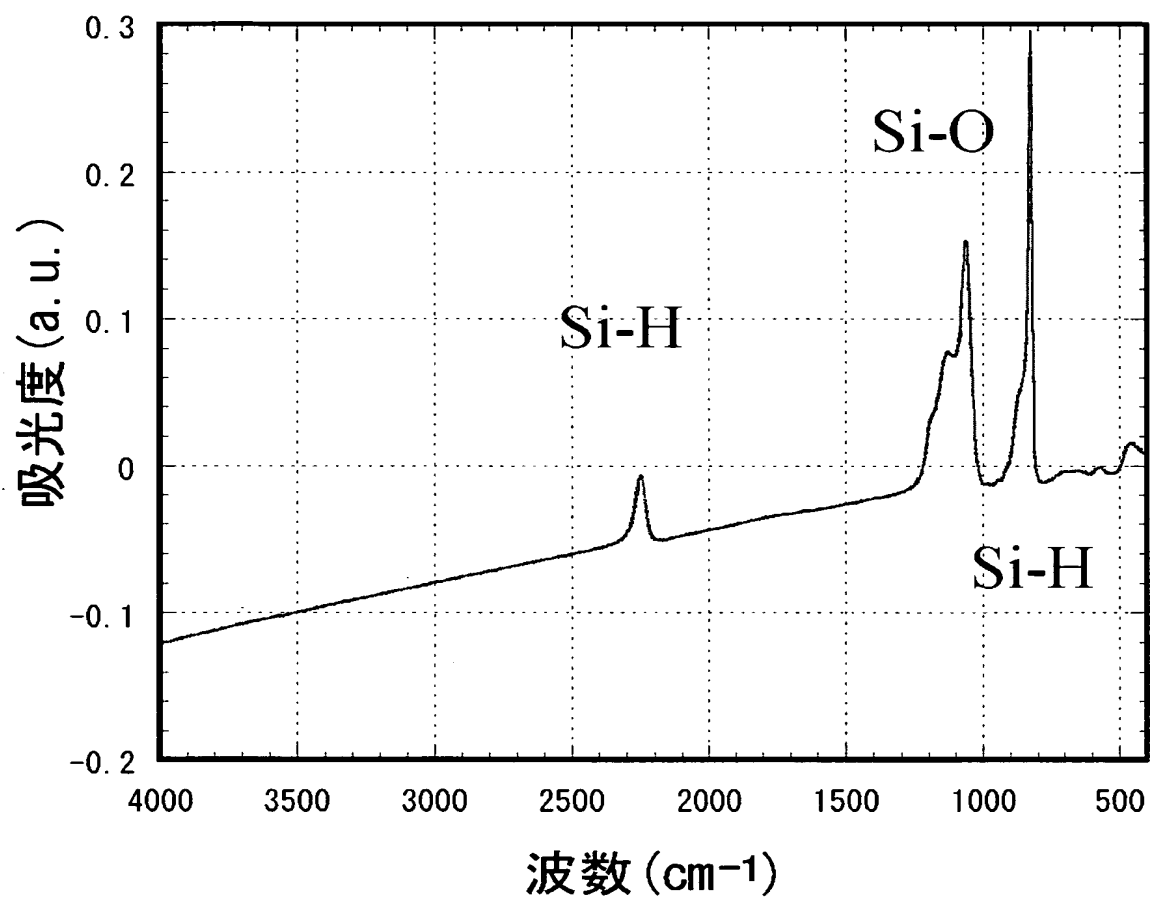
【図 7】



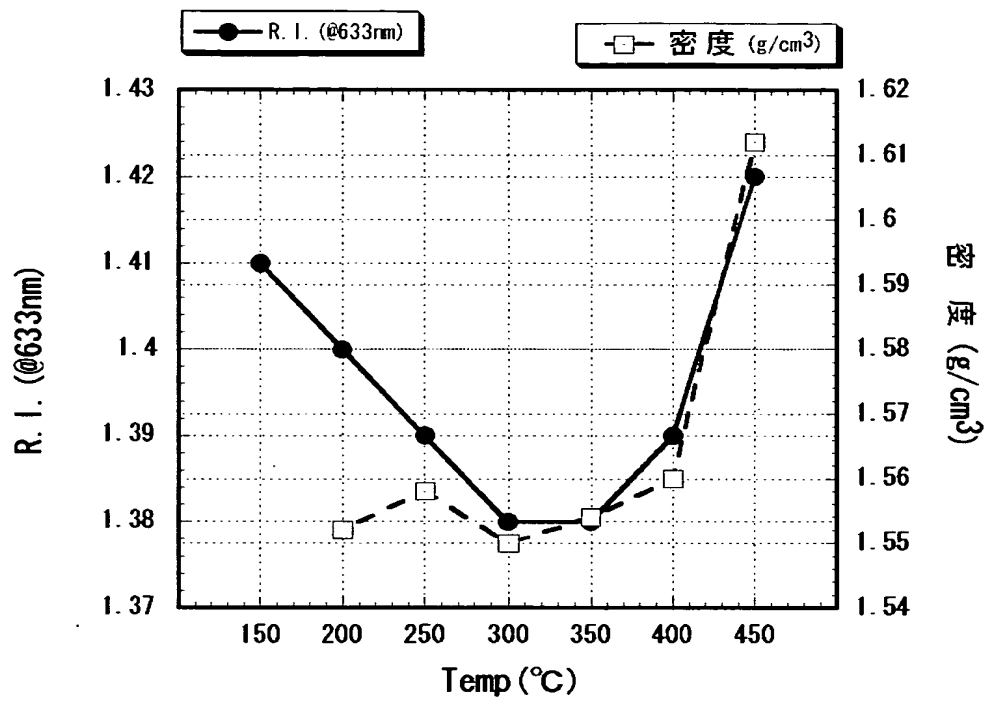
【図 8】

誘電率 (@1MHz)	2.9
屈折率 (@633nm)	1.39
応力 (dyne/cm ²)	7.00E+08
硬度 (Gpa)	0.9
弾性率 (Gpa)	6
熱膨張係数 (ppm/deg-C)	18
ガラス転位温度 (deg-C)	none
熱伝導率 (W/mk@25 deg-C)	0.31

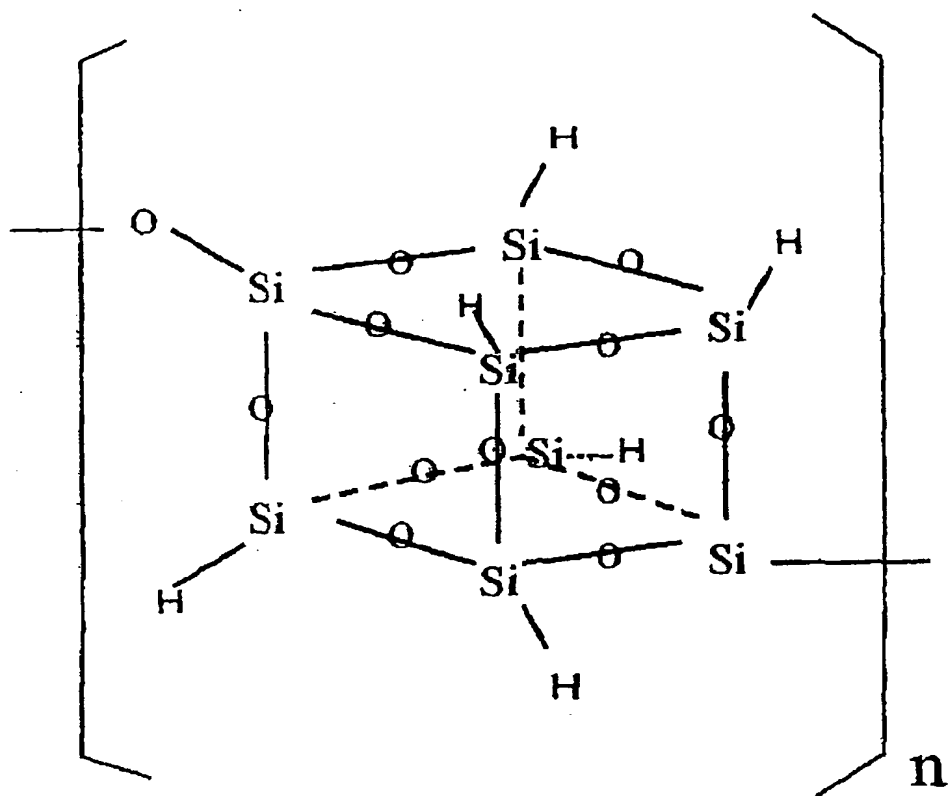
【図 9】



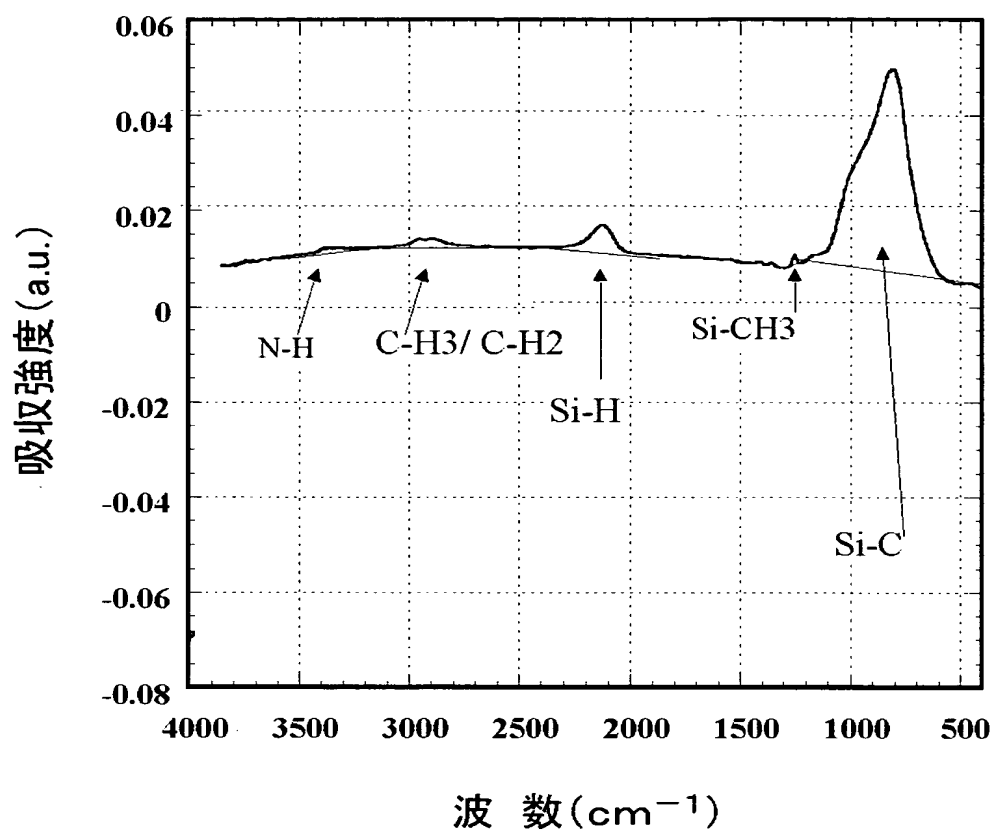
【図 10】



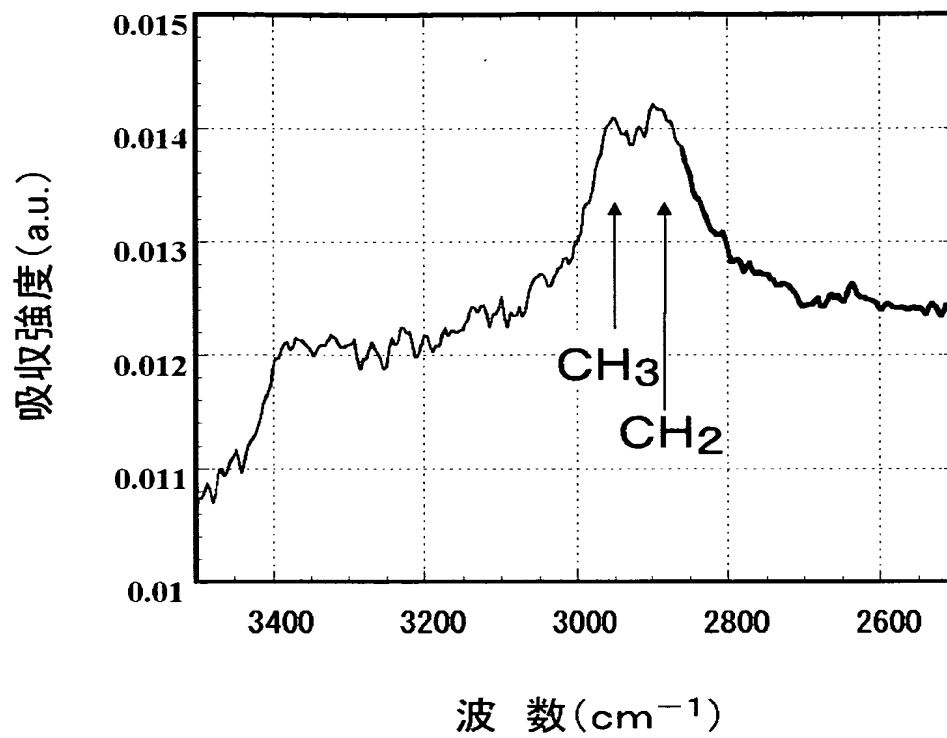
【図 11】



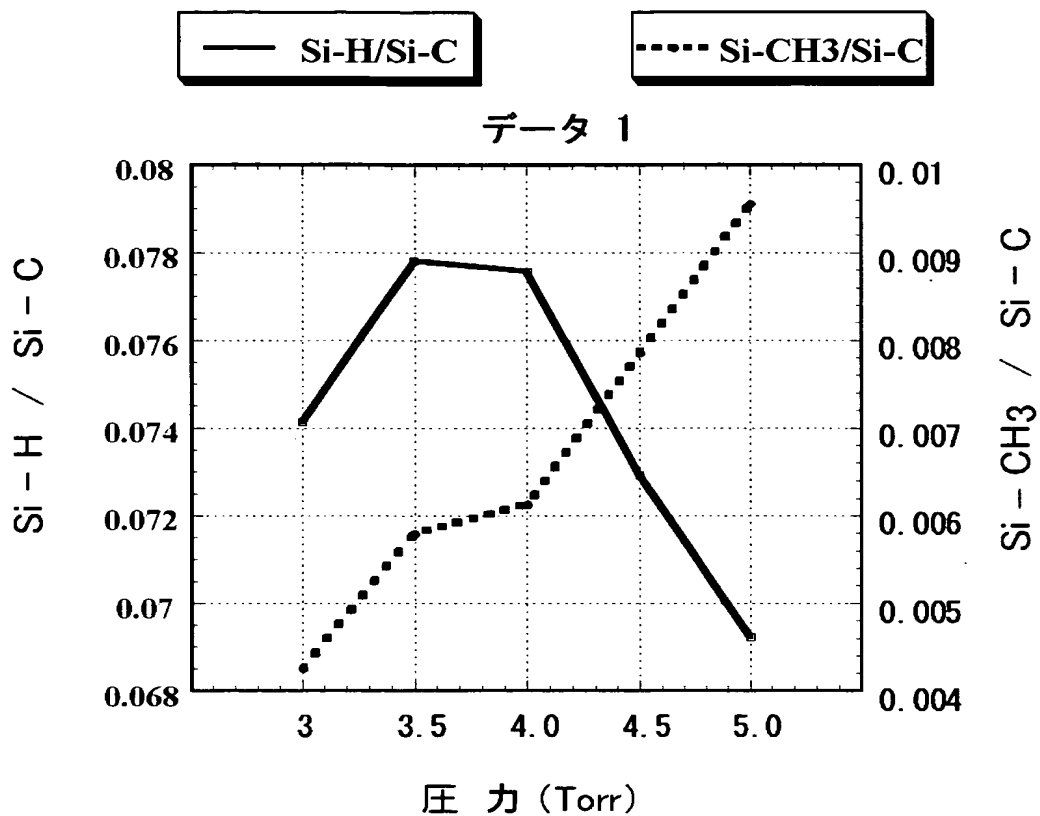
【図 12】



【図 13】



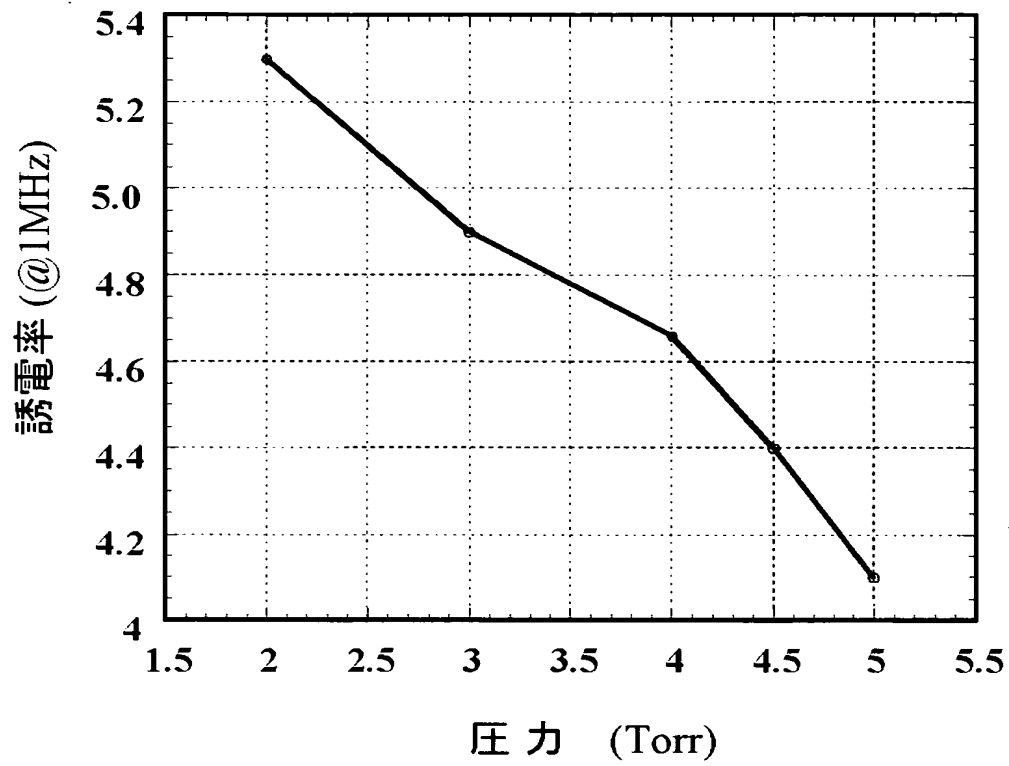
【図 14】



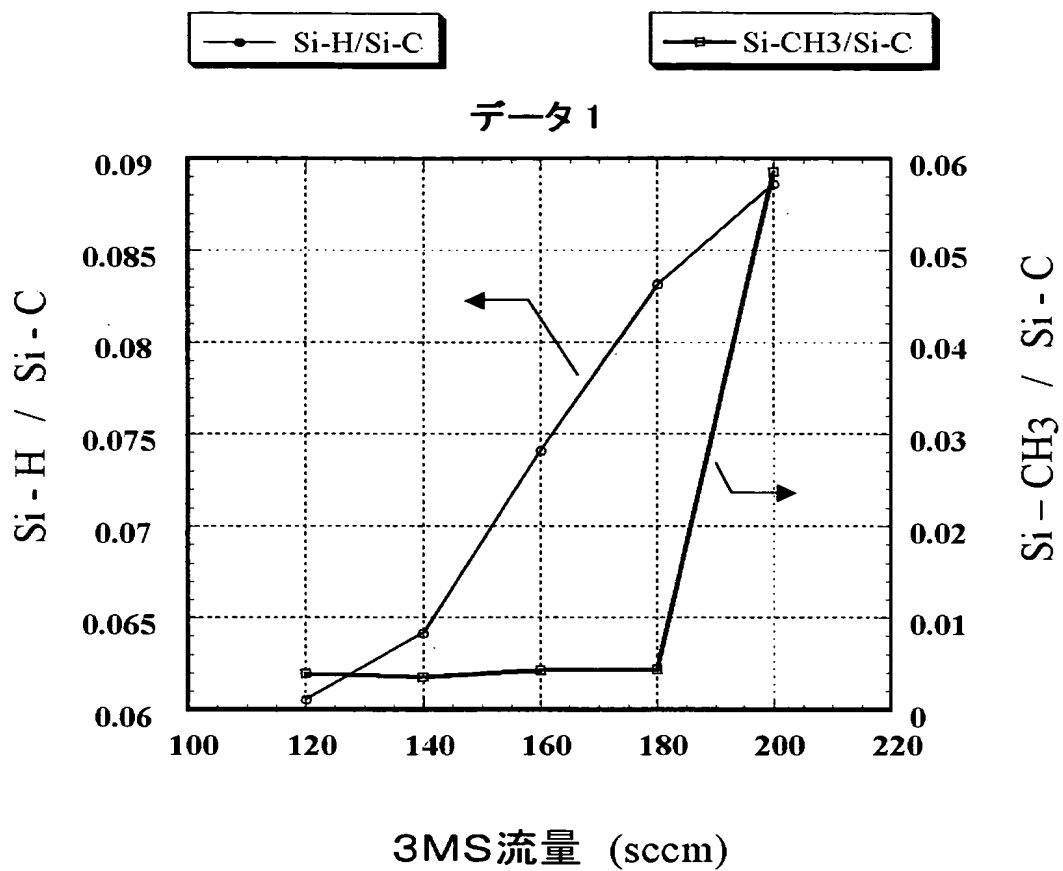
【図 15】

圧力(Torr)	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
CH ₃ : CH ₂	<	<	<	>	>
Adhesion	○	○	○	×	×

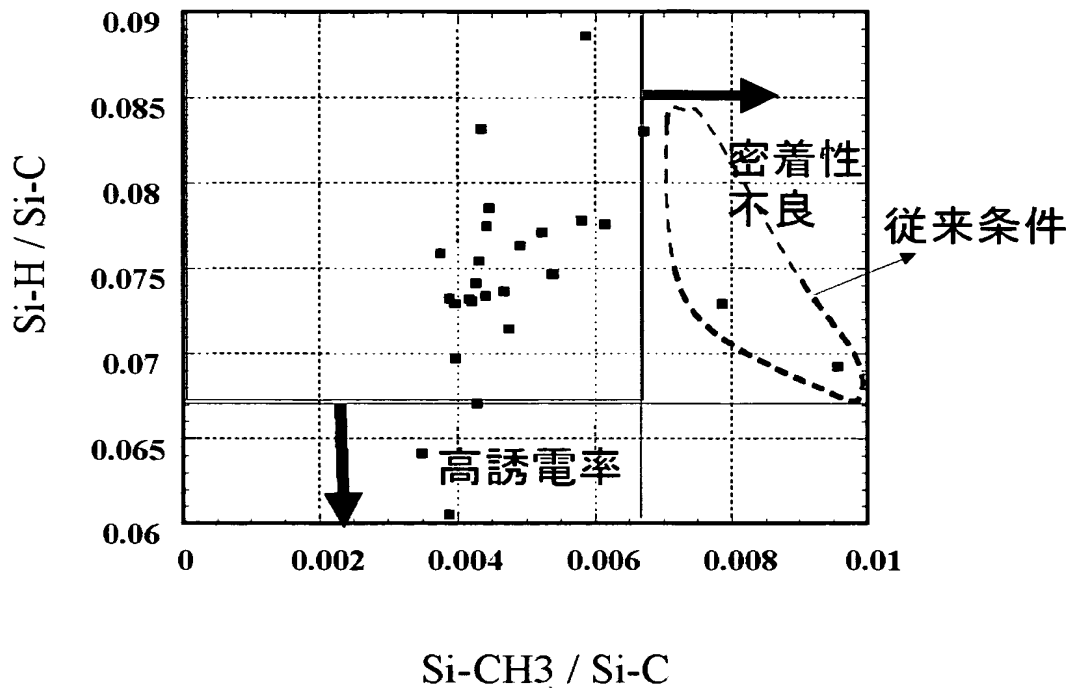
【図 1 6】



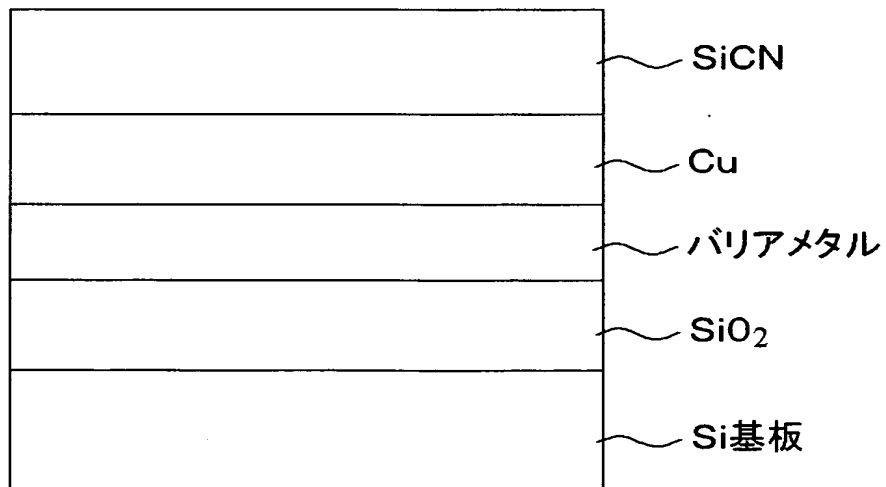
【図 17】



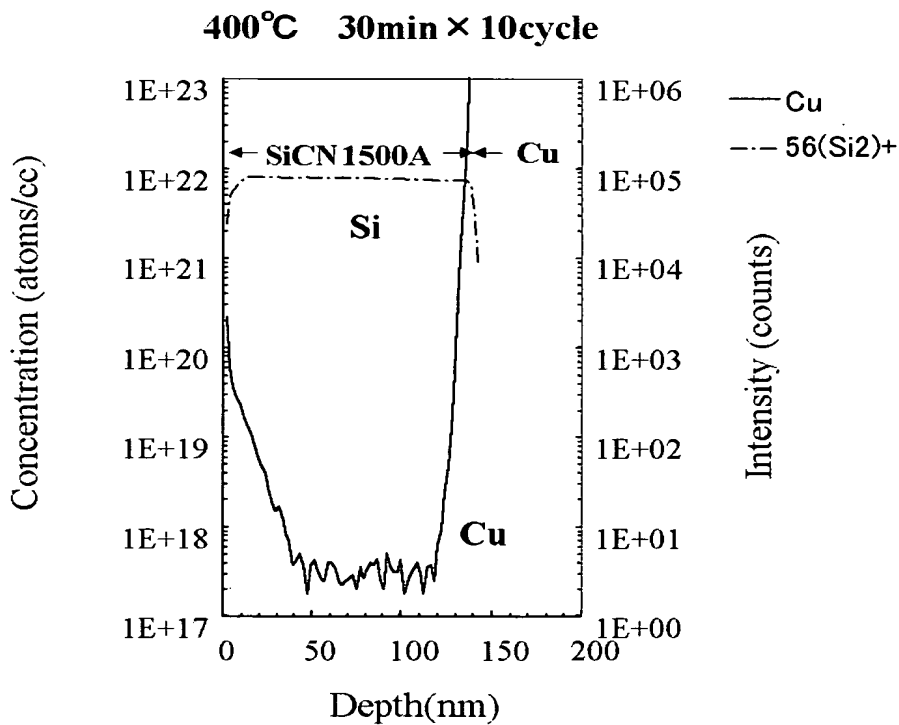
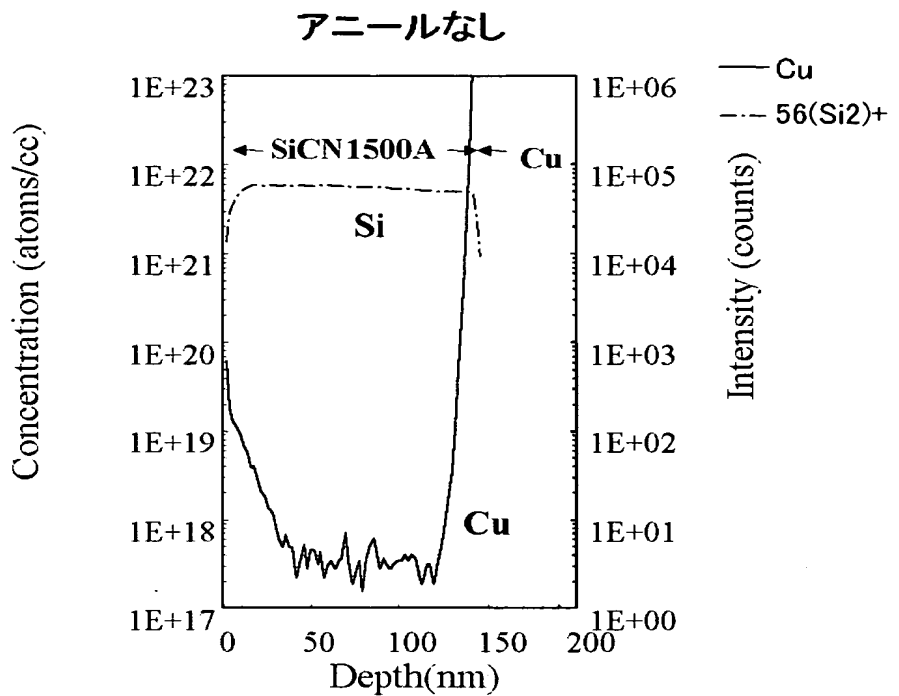
【図 18】



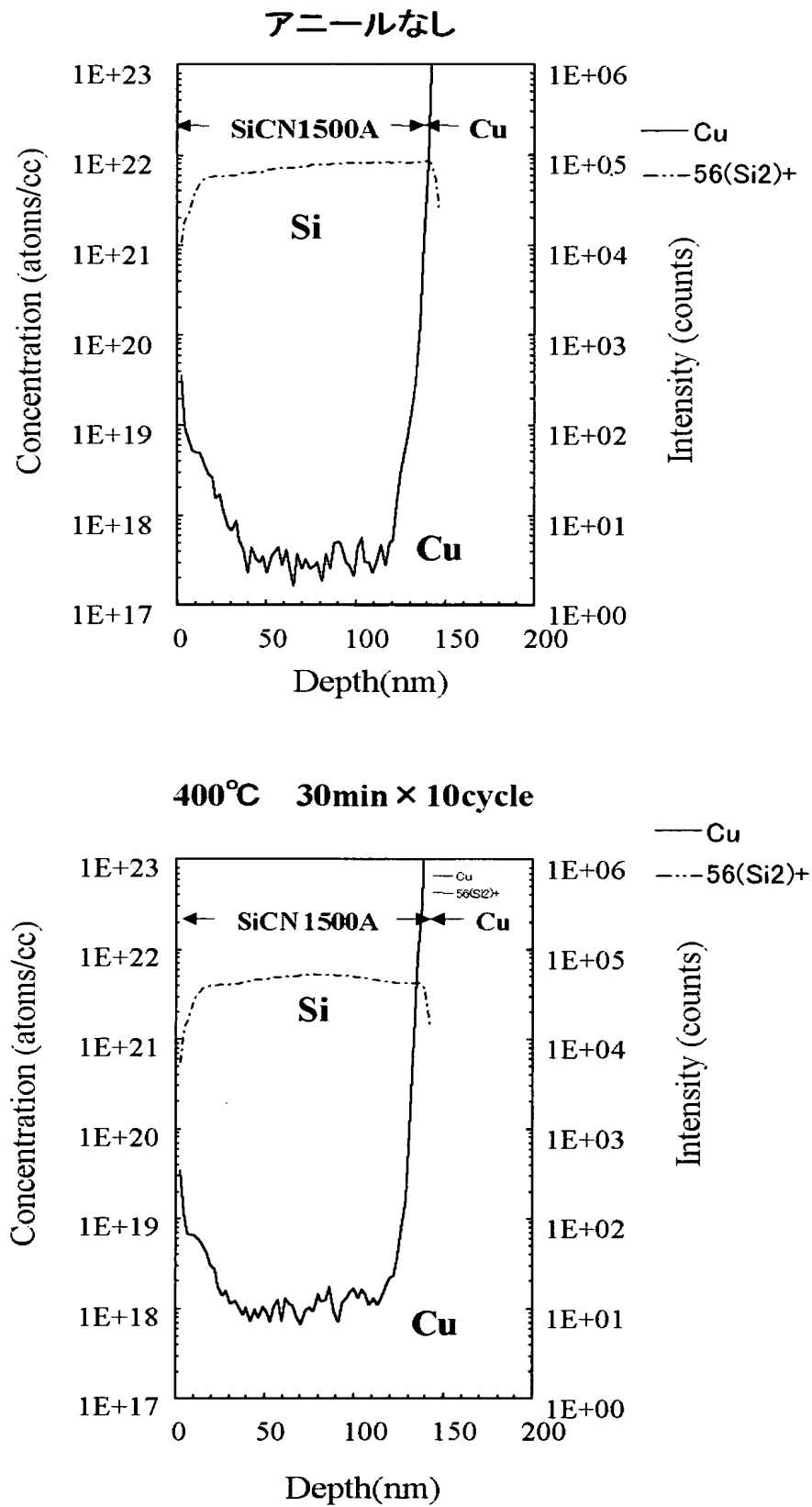
【図 19】



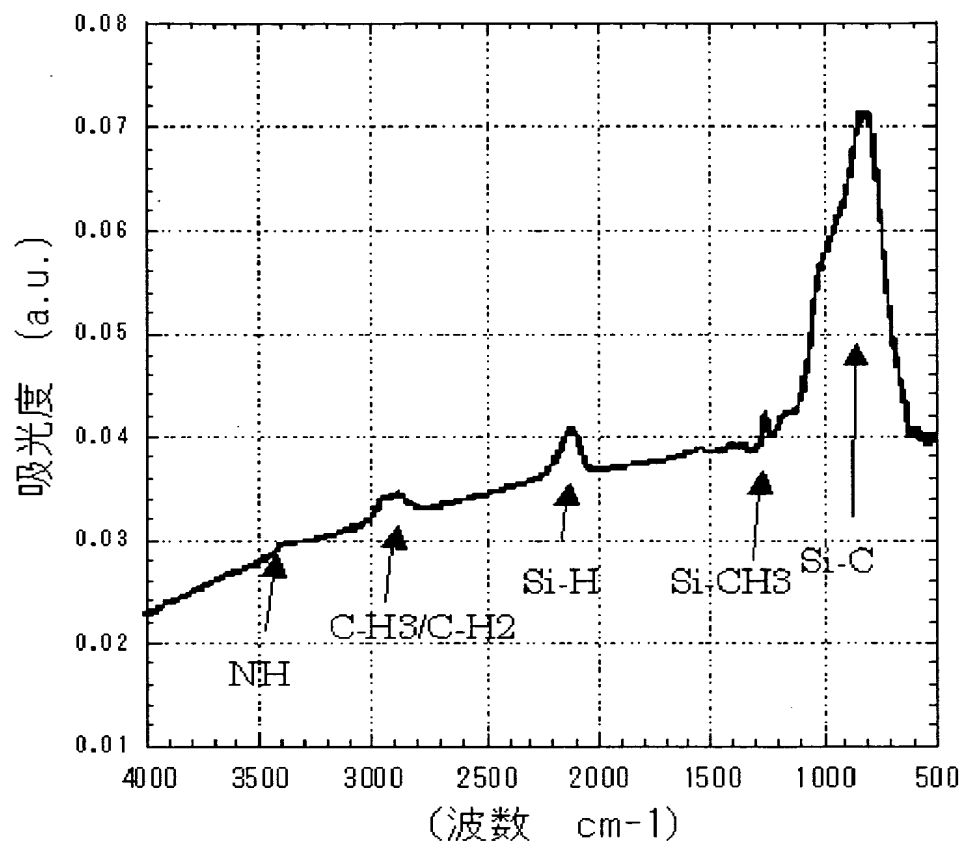
【図 20】



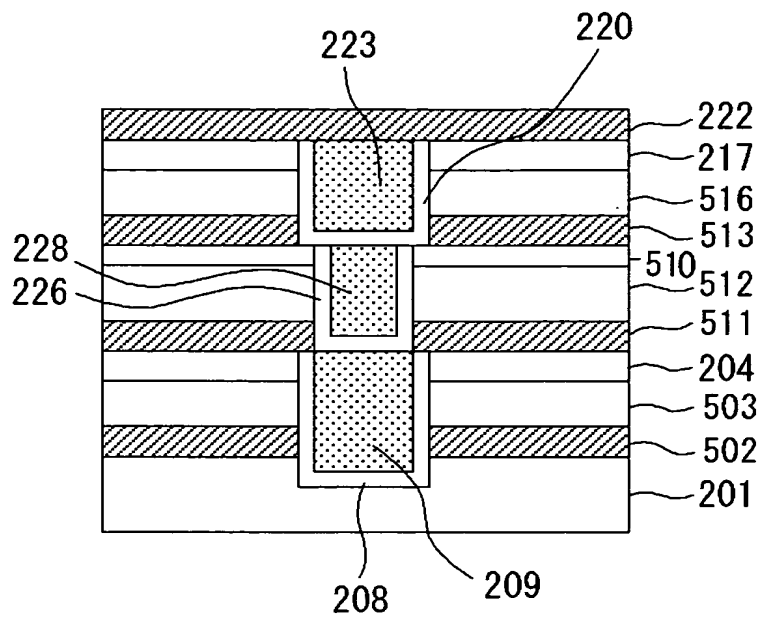
【図 21】



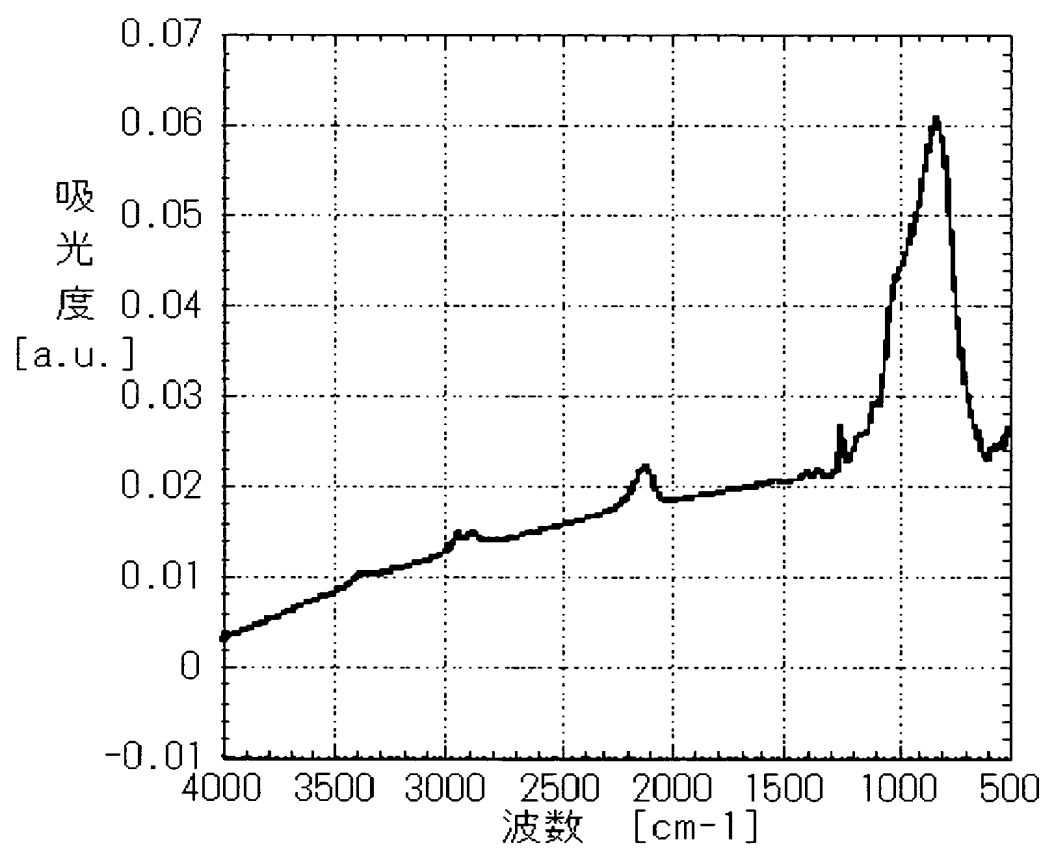
【図 22】



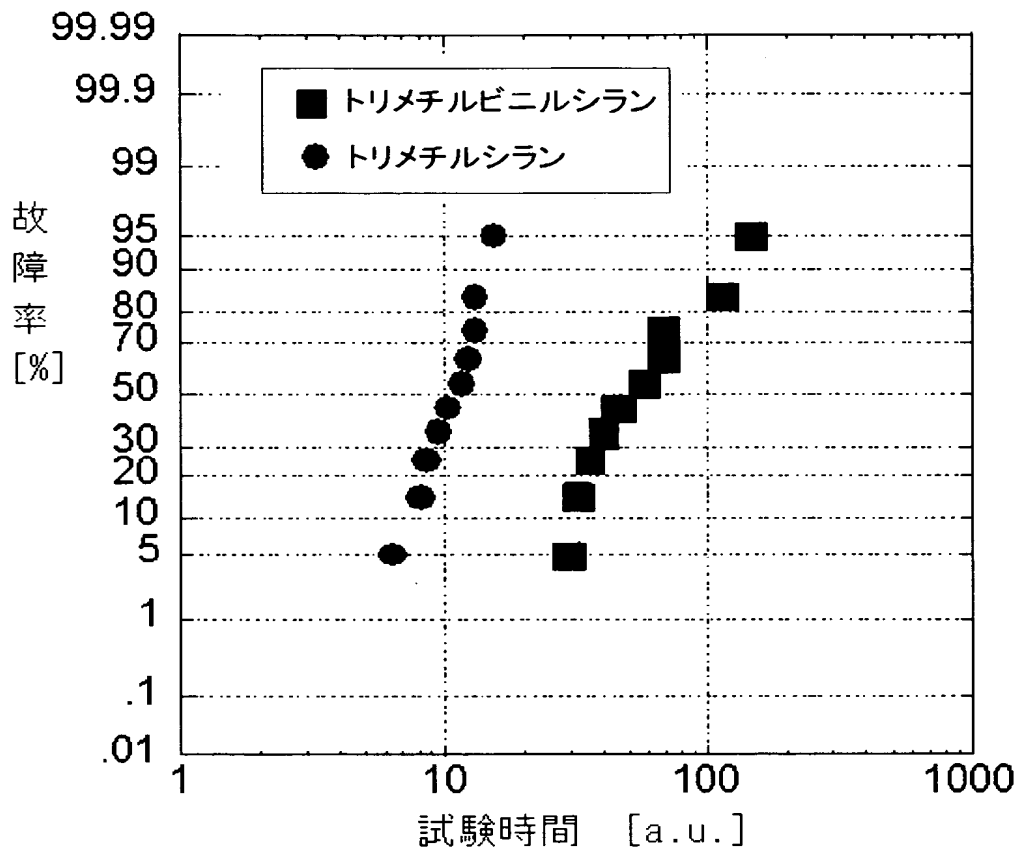
【図 2 3】



【図 24】



【図 25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 拡散防止膜の誘電率を低く維持しつつ、層間密着性等を改良することを目的とする。

【解決手段】 シリコン、炭素、水素および窒素を構成元素として含み、 Si-H 結合、 Si-C 結合およびメチレン結合 ($-\text{CH}_2-$) を含む絶縁材料を、銅配線の拡散防止膜として用いる。絶縁材料の赤外吸収スペクトルにおいて、 810 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_1 、 2120 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_2 、 1250 cm^{-1} 近傍にピークを有する赤外吸収帯の吸収面積を I_3 としたときに、 I_2/I_1 の値を 0.067 以上、 I_3/I_1 の値を 0.0067 以下とする。

【選択図】 図 1 2

特願 2 0 0 3 - 1 7 5 6 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 2 9 3 1]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地

氏 名

N E C エレクトロニクス株式会社